

Dialog

**Production of silicon granulate, used for electronic device or solar cell manufacture, includes two-phase cyclic process with unfluidized or hardly fluidized bed of silicon particles during deposition and alternating with fluidization**

**Patent Assignee:** INVERTEC EV

**Inventors:** GERDES T

**Patent Family (1 patent, 1 country)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 10164086	A1	20030814	DE 10164086	A	20011224	200365	B

**Priority Application Number (Number Kind Date):** DE 10164086 A 20011224

**Patent Details**

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
DE 10164086	A1	DE	8	4	

**Alerting Abstract:** DE A1

**NOVELTY** - In the production of very pure silicon (Si) granulate by decomposition of a Si source gas (I) in a bed of Si particles, the process is carried out cyclically in two phases, in which (1) the gas mixture flowing through the reactor does not fluidize or hardly fluidizes the Si bed during deposition and (2) the bed is fluidized to prevent adhesion and eliminate temperature inhomogeneities.

**USE** - Highly pure silicon is used for electronic devices or solar cells.

**ADVANTAGE** - Existing processes for silicon (Si) production in fluidized bed reactors have problems, including deposition of the walls, fine dust formation, high energy consumption for heating hydrogen (H<sub>2</sub>) and selection of a suitable reactor material withstanding the combination of thermal, mechanical and abrasive stresses. Stopping fluidization during deposition greatly reduces heat exchange, so that the required temperature gradient is obtained without more energy consumption. Although fine dust formation cannot be avoided, the Si bed acts as a filter and greatly reduces the amount of dust discharged. These conditions also prevent fine dust and silane reaching the reactor wall. As the walls are not subject to abrasion, the selection of material is much simpler, e.g. graphite segments can be used. The H<sub>2</sub> consumption is reduced, hence less heating and cooling are needed.

**DESCRIPTION OF DRAWINGS** - The drawing shows a fluidized bed reactor for cyclic operation with partly fluidized silicon bed in the phase for decomposition of silicon source gas.

1 Microwave source

2 Barrier gas stream

- 3 Wall heating
- 4 Gas supply
- 5 Supply of silicon source gas
- 6 Hydrogen supply
- 7 Reactor outlet
- 8 Supply of seed particles
- 9 Product discharge
- 10 Silicon granulate bed

### Technology Focus:

CHEMICAL ENGINEERING - Preferred Process: The phases are:

1. deposition for 30 seconds to 30 minutes, preferably 1-10 minutes; and 2. fluidization with hydrogen (H<sub>2</sub>) for 10 seconds to 2 minutes.

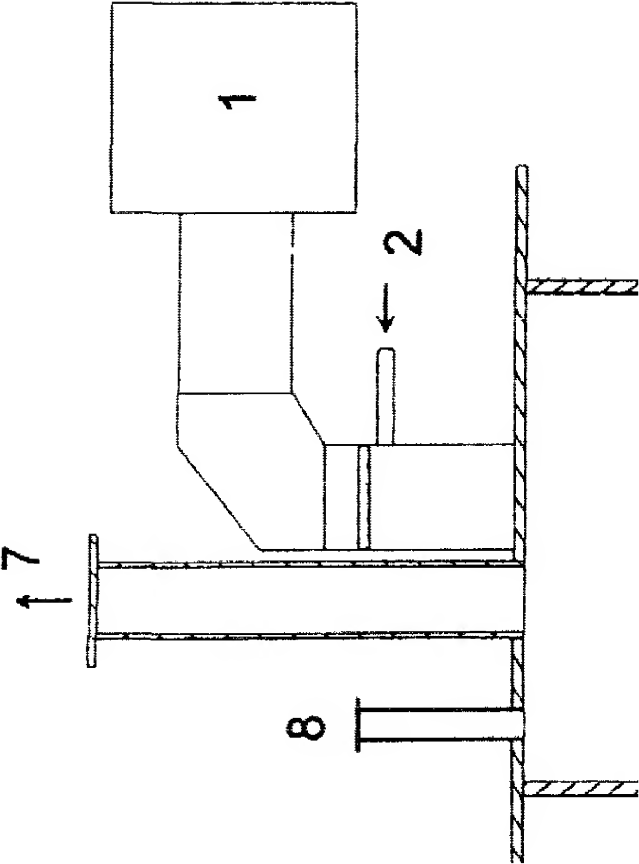
The gas velocity is (1) 0.5-1.4 times, (2) 1-8, preferably 2-4 times the minimal fluidization velocity. The diameter/height ratio of the Si bed in the unfluidized state is 1-6, preferably 2-4. At least part of the energy needed for decomposition is supplied to the upper part of the bed. Suitable methods are: microwave heating, preferably in the 415 MHz to 28 GHz range, especially at 2.45 GHz or 915 MHz; exothermic reaction with hydrogen chloride introduced in the upper part; or energy coupled in the bed inductively or capacitively. Microwaves are fed through hollow conductor(s) in the upper part of the reactor (discharge zone). These have microwave-permeable windows that prevent gases and particles escaping in this direction. A stream of barrier gas (H<sub>2</sub>), introduced before the window, inhibits deposition of Si on the window. It is colder than the stream of gas and particles escaping from the bed and cools these considerably. The bed of Si granulate has an average particle size of 0.5-5 (0.5-2) mm; and Si seed particles are fed directly into the upper part of the reactor. During fluidization, product particles are removed from the lower part. Gases are introduced through the center of cooled perforated or nozzle plates in a zone amounting to 30-70% of the diameter of the reactor. In the fluidization phase, the Si particles in direct contact with the walls of the reactor are not or are only slightly fluidized. In the deposition phase, there is a radial and axial temperature gradient in the Si bed, so that the temperature is relatively low near the gas distributor for each (I) and higher (I) concentrations can be used without more fine dust formation. The temperature in the upper zone is high enough to ensure almost complete decomposition of the silane. If silane-H<sub>2</sub> mixtures are used, the temperature is 300-700, preferably 400-550(deg)C in the lower zone and 550-700(deg)C in the upper zone.

INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Starting Materials: (I) is silane (SiH<sub>4</sub>) or trichlorosilane (SiHCl<sub>3</sub>). This is mixed with a gas that is inert in the reaction, preferably H<sub>2</sub>. The gas mixture preferably contains 2-40, especially 5-15% (I).

Preferred Materials: Suitable materials for the reactor lining include graphite, which is siliconized in a conditioning phase.

**METALLURGY** - Preferred Materials: Suitable materials for the reactor lining include very high alloy steel or a nickel-based alloy.

**Main Drawing Sheet(s) or Clipped Structure(s)**



**International Patent Classification**

IPC	Level	Value	Position	Status	Version
C01B-0033/035	A	I		R	20060101
C01B-0033/00	C	I		R	20060101

**Original Publication Data by Authority****Germany**

Publication Number: DE 10164086 A1 (Update 200365 B)

Publication Date: 20030814

**\*\*Verfahren zur zweistufigen Herstellung von polykristallinem Reinst-Silicium\*\***

Assignee: InVerTec e.V., 95448 Bayreuth, DE (INVE-N)

Inventor: Gerdes, Thorsten, Dr.-Ing., 95448 Bayreuth, DE

Language: DE (8 pages, 4 drawings)

Application: DE 10164086 A 20011224 (Local application)

Original IPC: C01B-33/035(A)

Current IPC: C01B-33/00(R,A,I,M,EP,20060101,20051008,C) C01B-33/035

(R,I,M,EP,20060101,20051008,A)

Original Abstract: Hochreines Silicium für elektronische Bauteile oder Solarzellen wird durch die thermische Zersetzung eines Si-Quellgases wie Trichlorsilan oder Silan (SiH<sub>4</sub>) hergestellt. Als energetisch günstiger hat sich die Zersetzung des Quellgases auf Si-Keimen in einem Wirbelschichtprozess erwiesen. Dabei wird die Si-Wirbelschicht je nach Quellgas auf Temperaturen von 600-1000(deg)C aufgeheizt und das Quellgas an den vorhandenen Si-Partikeln zersetzt. Nach dem erfindungsgemassen Verfahren erfolgt die Zersetzung des Siliciumquellgases zyklisch in einem teilfluidisierten Silicium-Bett. Die Betriebszustände wechseln zyklisch zwischen einer Fluidisierungs- und einer Abscheidephase (CVD-Phase). Der Warmeeintrag in das Bett erfolgt zu einem Teil durch die Reaktorwand, zum anderen Teil durch eine Volumenheizung mit Mikrowellen im oberen Bereich der Schüttung. Durch die erfindungsgemasse Pyrolyse im Temperaturgradienten wird im unteren Bereich des Reaktors das Gemisch mit der höchsten Silankonzentration bei niedriger Betttemperatur pyrolysiert. Erst durch die Unterbrechung der Fluidisierung während der CVD-Phase und dem dadurch stark reduzierten Wärmeaustausch kann bei dem erfindungsgemassen Verfahren der Temperaturgradient ohne zusätzlichen Energieaufwand eingestellt werden.

Claim: \* 1. Verfahren zur Herstellung von Reinstsilicium-Granulat durch Zersetzung eines Siliciumquellgases in einem Bett aus Siliciumpartikeln. **\*\*da durch gekennzeichnet\*\***, dass der Prozess zyklisch zwei Phasen durchläuft, wobei in der ersten Abscheidephase das in den Reaktor einströmende Gas gemisch das Silicium-Bett nicht oder geringfügig fluidisiert und in der zweiten Phase das Bett fluidisiert wird, um ein Verkleben des Bettes zu vermeiden und Temperaturinhomogenitäten im Bett abzubauen.

Derwent World Patents Index

© 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 13586324



⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 64 086 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 B 33/035**

⑦ Aktenzeichen: 101 64 086.2  
② Anmeldetag: 24. 12. 2001  
④ Offenlegungstag: 14. 8. 2003

**DE 101 64 086 A 1**

⑪ Anmelder:  
InVerTec e.V., 95448 Bayreuth, DE

⑬ Erfinder:  
Gerdes, Thorsten, Dr.-Ing., 95448 Bayreuth, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑭ Verfahren zur zweistufigen Herstellung von polykristallinem Reinst-Silicium

⑮ Hochreines Silicium für elektronische Bauteile oder Solarzellen wird durch die thermische Zersetzung eines Si-Quellgases wie Trichlorsilan oder Silan (SiH<sub>4</sub>) hergestellt. Als energetisch günstiger hat sich die Zersetzung des Quellgases auf Si-Kernen in einem Wirbelschichtprozess erwiesen. Dabei wird die Si-Wirbelschicht je nach Quellgas auf Temperaturen von 600-1000°C aufgeheizt und das Quellgas an den vorhandenen Si-Partikeln zersetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Zersetzung des Siliciumquellgases zyklisch in einem teilfluidisierten Silicium-Bett. Die Betriebszustände wechseln zyklisch zwischen einer Fluidisierungs- und einer Abscheidephase (CVD-Phase).

Der Wärmeeintrag in das Bett erfolgt zu einem Teil durch die Reaktorwand, zum anderen Teil durch eine Volumenheizung mit Mikrowellen im oberen Bereich der Schüttung.

Durch die erfindungsgemäße Pyrolyse im Temperaturgradienten wird im unteren Bereich des Reaktors das Gemisch mit der höchsten Silankonzentration bei niedriger Betttemperatur pyrolysiert. Erst durch die Unterbrechung der Fluidisierung während der CVD Phase und dem dadurch stark reduzierten Wärmeaustausch kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Temperaturgradient ohne zusätzlichen Energieaufwand eingestellt werden.

**DE 101 64 086 A 1**

## 1 Beschreibung

[0001] Hochreines Silicium für elektronische Bauteile oder Solarzellen wird durch die thermische Zersetzung eines Si-Quellgases wie Trichlorsilan oder Silan ( $\text{SiH}_4$ ) hergestellt. Da für die nachfolgenden Schmelzprozesse bevorzugt Si-Granulate oder Si-Bruchstücke eingesetzt werden, wird die Zersetzung des Quellgases nicht homogen in der Gasphase durchgeführt sondern heterogen auf bereits vorhandenen Si-Oberflächen (CVD-Prozess). Der größte Teil des verfügbaren Reinstsiliciums wird im Siemens-Prozess hergestellt. Bei diesem Prozess wird ein Gemisch aus Wasserstoff und einem Silicium-Quellgas an widerstandsbeheizten Siliciumstäben unter einer Metallglocke zersetzt. Da dieser Prozess energetisch sehr aufwendig ist, wird seit mehr als 20 Jahren intensiv versucht neue Herstellungsverfahren zu entwickeln. Als energetisch günstiger hat sich die Zersetzung des Quellgases auf Si-Kernen in einem Wirbelschichtprozess erwiesen. Dabei wird die Si-Wirbelschicht je nach Quellgas auf Temperaturen von 600–1000°C aufgeheizt und das Quellgas an den vorhandenen Si-Partikeln zersetzt. Dem Reaktor werden in der Regel kontinuierlich große Partikel entnommen und Si-Kerne zugeführt. Um eine homogene Zersetzung des Quellgases und damit eine erhöhte Feinstaubbildung zu vermeiden, sollten die Fluidisierungsgase mit niedriger Temperatur in die Wirbelschicht eingeleitet werden. Für die Aufheizung der Gase auf Zersetzungstemperatur müssen der Wirbelschicht daher große Mengen Energie zugeführt werden. Das Siliciumquellgas kann nur in relativ niedriger Konzentration in den Reaktor eingeleitet werden, um den Feinstaubanteil zu begrenzen.

[0002] Der Wärmeeintrag erfolgt zur Zeit bevorzugt durch die Beheizung der Reaktorwand. Um einen ausreichenden Wärmeeintrag in die Wirbelschicht zu gewährleisten, muß die Reaktorwand gegenüber der Wirbelschicht jedoch deutlich überhitzt werden, was zur Folge hat, daß sich die Quellgase bevorzugt an den Reaktorwänden abscheiden. Diese Wandablagerungen erschweren den Wärmeeintrag und führen zum Zuwachsen des Reaktors. In neueren Reaktorentwicklungen wird daher versucht, die erforderliche Energie zumindest teilweise direkt in die Wirbelschicht einzubringen und damit eine Überhitzung der Wand zu vermeiden [1]. Eine direkte Beheizung der Wirbelschicht kann kapazitiv, induktiv, durch Mikrowellenstrahlung, oder eine zusätzliche Reaktionsenthalpie erfolgen. Die Zahl neuerer Patentanmeldungen zeigt, daß die direkte Beheizung der Wirbelschicht mit Mikrowellen gegenüber anderen direkten Heizverfahren wie die induktive oder kapazitive Beheizung der Wirbelschicht das größte Potential besitzt [1–5]. Es werden zur Zeit Verfahren diskutiert in denen die erforderliche Energie ausschließlich mit Mikrowellen eingebracht wird [1–3] und Verfahren in denen eine direkte und indirekte Beheizung kombiniert wird [4]. Da der Wirkungsgrad von MW-Quellen mit 50–70% zum Teil deutlich niedriger liegt als z. B. bei einer Widerstandsheizung, kann durch die Kombination von direkten und indirekten Heizverfahren sowohl eine energetische als auch prozeßtechnische Optimierung erfolgen.

[0003] Die bekannten Konzepte für eine Siliciumproduktion im Wirbelschichtreaktor weisen jedoch alle verfahrensinhärente Probleme bei der Prozeßführung auf, die die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens stark beeinträchtigen:

### 1. Wandablagerungen

[0004] Durch den CVD-Prozess und durch Feinstaubablagerungen kommt es zum Zuwachsen des Reaktors wodurch

der kontinuierliche Dauerbetrieb erheblich eingeschränkt wird. Durch eine Volumenheizung der Wirbelschicht z. B. mit Mikrowellen kann zwar die Temperatur der Reaktorwand deutlich gesenkt und damit die Abscheiderate reduziert werden, jedoch steigt der Energiebedarf durch die zusätzliche Wärmeabfuhr über den Reaktormantel.

### 2. Feinstaubbildung

[0005] Bei der Verwendung von Silan als Si-Quellgas ist die Feinstaubbildung bei höheren Silankonzentrationen nicht zu vermeiden. Eine Verdünnung des Feedstroms mit Wasserstoff ist jedoch nur bis zu einem gewissen Grad wirtschaftlich sinnvoll, so daß bei üblichen Prozeßbedingungen von einem Feinstaubanteil von 10–40% ausgegangen werden kann. Der ausgetragene Feinstaub ist nur mit erheblichem Aufwand zu verwertbar.

### 3. Energieaufwand zur Aufheizung des Wasserstoffs

[0006] Um einen ausreichenden Fluidisierungsgrad der Wirbelschicht von ca. 3  $u_{mf}$  zu realisieren, sind bei einer Silankonzentration von 10–20% entsprechend große Mengen Wasserstoff erforderlich, die relativ kalt in den Reaktor eingespeist werden und den Reaktor bei Pyrolysetemperatur (ca. 650°C bei Silan und ca. 950°C bei Trichlorsilan als Quellgas) verlassen. Fast 2/3 der erforderlichen Heizleistung wird zur Erwärmung dieses Inertgases benötigt.

### 4. Werkstoffauswahl

[0007] Aufgrund der Kombination der thermischen, mechanischen, und abrasiven Belastung mit den Reinheitsanforderungen an das Produkt ist eine zufriedenstellende Werkstoffauswahl zur Zeit für einen Wirbelschichtreaktor im Produktionsmaßstab noch nicht möglich.

[0008] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Zersetzung des Siliciumquellgases zyklisch in einem teilfluidisierten Silicium-Bett (Fig. 1). Das Bett aus Siliciumgranulat (10) zeichnet sich gegenüber bekannten Verfahren durch ein relativ niedriges Höhen/Durchmesser-Verhältnis von vorzugsweise 2–4 aus. Der Durchmesser  $d$  der Begasungszone (4) ist vorzugsweise kleiner als der halbe Reaktordurchmesser, so daß eine Fluidisierung primär auf das Zentrum der Wirbelschicht begrenzt ist.

[0009] Die Betriebszustände wechseln zyklisch zwischen einer Fluidisierungs- und einer Abscheidephase (CVD-Phase) (Fig. 2). Während der CVD-Phase liegt die Gasgeschwindigkeit des in den Reaktor eintretenden Gemisches aus Inertgas und Siliciumquellgas zwischen 0,5  $u_{mf}$  und 1,4  $u_{mf}$ , wobei  $u_{mf}$  die minimal zur Fluidisierung des Bettes erforderliche Gasgeschwindigkeit darstellt.

[0010] Da die Gasgeschwindigkeit auf weniger als 1/3 einer üblichen Wirbelschicht reduziert ist, ist die Verweilzeit im Reaktor entsprechend größer.

[0011] Das Gasgemisch wird mit einer Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des verwendeten Siliciumquellgases in den Reaktor eingeleitet. Bei Verwendung von Silan als Quellgas sollte die Eintrittstemperatur in die nicht bzw. nur wenig fluidisierte Wirbelschicht nicht über 250°C liegen. Während des CVD-Prozesses kühlt sich der untere Teil des Reaktors im Zentrum ab, da der Wärmeintrag durch die Si-Schüttung im nicht fluidisierten Zustand stark eingeschränkt ist (Fig. 3). Mit zunehmender Abkühlung im unteren Teil der Si-Schüttung verlagert sich der CVD-Prozess in den oberen Bereich der Schüttung, da in unteren Teil die Zersetzungsrate mit der Temperatur sinkt. Da sich die Si-Partikel nicht oder nur wenig relativ zueinander bewegen,

neigen die Partikel nach einer längeren CVD-Phase zum Verkleben. Es ist daher erforderlich den CVD-Prozess zyklisch zu unterbrechen und das Si-Bett kurzzeitig mit Inertgas, vorzugsweise Wasserstoff zu fluidisieren.

[0012] Durch das Fluidisieren werden die während der CVD-Phase entstandenen Temperaturgradienten zum Teil ausgeglichen. An die Fluidisierungsphase schließt sich die nächste CVD-Phase an. Die Zyklusdauer liegt je nach Quellgas und Quellgaskonzentration im Bereich von 1–20 min. Der Durchmesser des Siliciumgranulats im stationären sollte Zustand mindestens 3 Größenordnungen größer sein als der bei der homogenen Zersetzung entstehende Feinstaub. Durch die Verwendung eines groben Granulats mit einer Größe von 1 bis 5 mm kann die Triebkraft zum Versintern der Partikel während der nicht fluidisierten Phase erheblich gesenkt werden. Häuse, die sich durch Verkleben mit Feinstaub zwischen groben Granulatkörnern gebildet haben, werden durch den Impuls beim Fluidisieren des groben Granulats wieder zerstört.

[0013] Als Siliciumquellgas sollte bei der erfindungsgemäßen zweistufigen Prozessführung vorzugsweise Silan verwendet werden, da die Zersetzung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen beginnt und damit die Temperaturen im Silicium-Bett auf 400–650°C beschränkt werden kann.

[0014] Der Wärmeeintrag in die Schüttung erfolgt zu einem Teil durch die Reaktorwand zum anderen Teil durch eine Volumenheizung. Die Wandheizung (3) kann durch eine Widerstandsheizung und die Volumenheizung durch Mikrowellen im oberen Bereich der Schüttung erfolgen. Eine Wandheizung ist allein nicht ausreichend, da durch die fehlende Fluidisierung der Wärmeeintrag durch die Schüttung zu gering ist. Ein Teil der Wärme wird daher im oberen Bereich der Schüttung mit Mikrowellen der Frequenz 915 MHz eingekoppelt (1). Die Einkopplung erfolgt durch einen oder mehrere Hohlleiter, die mit einem mikrowellendurchlässigen Fenster versehen sind. Durch das Fenster wird verhindert, daß Siliciumpartikel oder Prozessgase in den Bereich der Mikrowellenquelle gelangen. Um Siliciumabscheidungen auf dem Fenster auch bei langen Betriebszeiten zu verhindern, wird im Bereich des Fensters ein starker kalter Sperrgasstrom (2), vorzugsweise Wasserstoff eingespist. Der Sperrgasstrom sollte ausreichen, um den aus dem Reaktor austretenden Gasstrom mit einer Restbelastung an Feinstaub deutlich abzukühlen, bevor der Gesamtstrom den Reaktor verläßt (7).

[0015] Da die Eindringtiefe der MW-Strahlung bei Prozeßtemperatur bei dieser Frequenz begrenzt ist, wird nur der obere Bereich der Schüttung mit Mikrowellen direkt beheizt.

[0016] Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten die homogene Zersetzung und damit die unerwünschte Bildung von Feinstaub zu Gunsten einer heterogenen Abscheidung auf den schon vorhandenen Siliciumoberflächen zu unterdrücken. Durch eine Reduzierung der  $\text{SiH}_4$ -Konzentration kann die Selektivität zugunsten der CVD-Abscheidung verbessert werden, jedoch erhöht sich der spezifische Energiebedarf.

[0017] Durch eine Reduzierung der Betttemperatur kann die homogene Zersetzung ebenfalls unterdrückt werden, wobei die Umsatzzrate reduziert wird und sich damit die notwendige Verweilzeit bis zur vollständigen Pyrolyse erhöht.

[0018] Während das Temperaturprofil im herkömmlichen Wirbelschichtreaktor über die Betthöhe nahezu konstant ist, erfolgt die Silanpyrolyse bei dem vorgeschlagenen Reaktor-konzept im ausgeprägten Temperaturgradienten.

[0019] Bei den Wirbelschichtverfahren gemäß dem Stand der Technik ist die Zersetzungsrates im unteren Bereich des Reaktors am höchsten, da das Silan-Wasserstoffgemisch

durch den guten Wärmeübergang in der Wirbelschicht bereits nach kürzester Zeit die Temperatur des Si-Granulats (ca. 650°C) erreicht. Da die Silankonzentration direkt nach dem Gasverteiler jedoch am höchsten ist, entsteht ein erheblicher Feinstaubanteil. Dieser Feinstaub ist aufgrund seiner geringen Korngröße sehr interaktiv und neigt zum Verkleben mit den größeren Granulapartikeln. Die hohen Fluidisierungsgeschwindigkeiten führen darüber hinaus zur Bildung großer Blasen, die im oberen Bereich der Wirbelschicht den Durchmesser des Reaktors erreichen (stoßende Wirbelschicht). Aufgrund des eingeschränkten Gasaustausches zwischen der Emulsionsphase und den Blasen zersetzt sich das Silan in den Blasen ebenfalls vorzugsweise homogen. [0020] Durch die Pyrolyse im Temperaturgradienten entsprechend Fig. 3 wird im unteren Bereich des Reaktors das Gemisch mit der höchsten Silankonzentration bei niedriger Betttemperatur pyrolysiert. Die Grautöne in Fig. 3 veranschaulichen qualitativ den Temperaturverlauf im Reaktor während der CVD-Phase, wobei die helleren Töne eine niedrigere Temperatur symbolisieren. Durch die zunehmende Zersetzung des Silans über die Betthöhe reduziert sich entsprechend die  $\text{SiH}_4$ -Konzentration, so daß trotz der nach oben ansteigenden Temperatur der Staubanteil nicht ansteigt (siehe Fig. 4).

[0021] Eine Silan-Pyrolyse im ausgeprägten Temperaturgradienten ist bereits von Iya [10] vorgeschlagen worden. Im Verfahrensvorschlag von Iya wird ebenfalls der Hauptteil der erforderlichen Heizleistung im oberen Bereich des Si-Bettes z. B. durch eingebaute Heizelemente eingespist, während der Boden und der untere Teil des Reaktors aktiv unterhalb der Zersetzungstemperatur gekühlt wird. Durch diese Kombination von Heizung und Kühlung mit dem resultierenden axialen und radialen Temperaturprofil soll ebenfalls die Staubbildung und Ablagerungen an der Reaktorwand vermieden werden. Da der Temperaturgradient jedoch in der Wirbelschicht aufrecht erhalten werden soll, sind sehr hohe Heiz- und Kühlleistungen erforderlich, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens einschränken.

[0022] Erst durch die Unerbrechung der Fluidisierung während der CVD-Phase und dem dadurch stark reduzierten Wärmeaustausch kann das erfindungsgemäße Verfahren der Temperaturgradient ohne zusätzlichen Energieaufwand eingestellt werden.

[0023] Eine Feinstaubbildung kann jedoch auch bei der vorgeschlagenen Prozessführung nicht vollständig vermieden werden. Da der Reaktor während der CVD-Phase nicht fluidisiert ist, und die Gasgeschwindigkeit gering ist, hat das Si-Bett jedoch eine ausgeprägte Filterwirkung für den Feinstaub. Der Austrag von Feinstaub ist damit erheblich eingeschränkt.

[0024] Ein weiterer Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens gegenüber den bekannten Wirbelschichtprozessen besteht darin, daß weder Feinstaub noch Silan im Bereich des Bettes an die Reaktorwand gelangt. Nur hierdurch kann gewährleistet werden, daß ein Zuwachsen des Reaktors im Laufe des Prozesses sicher vermieden wird. Die äußeren Bereiche des Si-Bettes haben damit während der CVD-Phase vorrangig die Aufgabe die Wand vor Ablagerungen zu schützen.

[0025] Da die Reaktorwände nicht wie bei den bekannten Wirbelschichtprozessen abrasiv belastet sind, wird auch die Werkstoffauswahl deutlich vereinfacht. Vorgeschlagen wird den Reaktoranteil aus Graphit-Segmenten zu fertigen, die im eingebauten Zustand siliziert werden, um einen C-Eintrag in das Produkt zu vermeiden.

[0026] Da die im Kreislauf geführende Wasserstoffmenge reduziert wird, erniedrigt sich entsprechend die erforderliche Heizleistung für den Reaktor. Auch die Kühlleistung für



den Reaktorboden kann reduziert werden, da der Wärmeübergang der Schüttung wesentlich schlechter ist als vom fluidisierten Bett.

[0027] Keimpartikel werden dem Bett kontinuierlich im oberen Bereich des Reaktors (9) zugesetzt, und Produkt-Granulat wird dem Prozeß jeweils während der Fluidisierungsphase aus dem unteren Bereich des Reaktors (9) entnommen.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Mikrowellenquelle
- 2 Sperrgasstrom
- 3 Wandheizung
- 4 Begasungseinrichtung
- 5 Siliciumquellgaszufuhr
- 6 Wasserstoffzufuhr
- 7 Reaktoraustrag
- 8 Zufuhr von Keimpartikeln
- 9 Produktentnahme
- 10 Siliciumgranulat-Bett

#### Literatur

- [1] H. Y. Kim et al., "Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von polykristallinem Silicium", DE 43 27 308 A1, 1995
- [2] H. Y. Kim, F. Schreieder, "Verfahren zur Herstellung von hochreinem Siliciumgranulat", DE 197 35 378 A1, 1999
- [3] Y. Poong, S. Yongmok, "Method of preparing a high-purity polycrystalline silicon using a microwave heating system in a fluidized bed reactor", US-Pat. 4900411, 1990
- [4] S. M. Lord, R. J. Milligan, "Method for Silicon Deposition", US-Pat. 5798137, 1998
- [5] E. J. McHale "Fluidized Bed Heating Process and Apparatus", US-Pat. 4292344, 1991
- [6] A. Baysar, "Microwave Heating Applications of Fluidized Beds: High Purity Silicon Production". Dissertation Arizona State University 1992
- [7] EMR, TCT WO 98/05418, 1998
- [8] A. A. Olmer, "The Impedance Properties of Narrow Radiating Slots in The Broad Face of Rectangular Waveguide", IRE Trans. on Ant and Prop., 1957, 4 11
- [9] E. A. Mariani et al., "Slot line Characteristics", IEEE Trans., MTT-17, 1996, 1091-1096
- [10] S. K. Iya, "Zone heating for fluidized bed silane pyrolysis", US Pat 4684513, Union Carbide Corporation, 1987

#### Patentsprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung von Reinstsilicium-Granulat durch Zersetzung eines Siliciumquellgases in einem Bett aus Siliciumpartikeln, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Prozeß zyklisch zwei Phasen durchläuft, wobei in der ersten Abscheidephase das in den Reaktor einströmende Gasgemisch das Silicium-Bett nicht oder geringfügig fluidisiert und in der zweiten Phase das Bett fluidisiert wird, um ein Verkleben des Bettes zu vermeiden und Temperaturinhomogenitäten im Bett abzubauen.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidephase, in der das Siliciumquellgas bevorzugt heterogen auf vorhandenen Siliciumpartikeln abgeschieden wird jeweils 30 sec bis 30 min dauert, vorzugsweise 1-10 min.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidisierungsphase, in der das Silicium-

Bett vorzugsweise mit einem Wasserstoffstrom aufgewirbelt wird 10 sec bis 2 min dauert.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Abscheidephase die Gasgeschwindigkeit dem 0,5-1,4-fachen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Fluidisierungsphase die Gasgeschwindigkeit dem 1-8-fachen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, vorzugsweise dem 2-4-fachen beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Durchmesser zu Höhenverhältnis des Silicium-Bettes im nicht fluidisierten Zustand zwischen 1 und 6 vorzugsweise zwischen 2-4 liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil der für die Zersetzung notwendigen Energie dem Silicium vorzugsweise im oberen Bereich des Bettes im Volumen zugeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Energie mit Mikrowellen in das Silicium-Bett eingekoppelt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Mikrowellenstrahlung im Frequenzbereich zwischen 415 MHz und 28 GHz, vorzugsweise die Frequenzen 2,45 GHz oder 915 MHz verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrowellen durch einen oder mehrere Hohlleiter im oberen Bereich der Reaktors (Austragszone) eingespeist werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß in den Hohlleiter mikrowellendurchlässige Fenster eingesetzt sind, die verhindern, daß Gase und Partikel aus dem Reaktor durch den Hohlleiter in Richtung der Mikrowellenquellen gelangen.

12. Verfahren nach Anspruch 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Fenster vorzugsweise Wasserstoff als Sperrgasstrom eingeletet wird, um ein Abscheiden von Silicium auf dem Fenster und damit eine Beeinträchtigung der Mikrowelleneinkopplung zu verhindern.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Sperrgasstrom kälter ist als der aus dem Bett austretende Gas- und Partikelstrom und ausreichend diesen deutlich abzukühlen.

14. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß im oberen Bereich des Silicium-Bettes Chlorwasserstoff eingeletet wird und die Exothermie der Reaktion zur Volumenheizung des Bettes genutzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Energie induktiv in das Silicium-Bett eingekoppelt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Energie kapazitiv in das Silicium-Bett eingekoppelt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Siliciumquellgas vorzugsweise Silan (SiH<sub>4</sub>) oder Trichlorsilan eingesetzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktor ein Bett aus Siliciumgranulat mit einer mittleren Korngröße von 0,5-5 mm vorzugsweise zwischen 0,5-2 mm befindet.

19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktor kontinuierlich im oberen Bereich Silicium-Keimpartikel zugeführt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktor jeweils während der Fluidisierungsphase Produktpartikel im unteren Bereich des Re-

aktors entnommen werden.

21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Begasungszone durch einen gekühlten Loch- oder Düsenboden ausgeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 1 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der Begasungszone im Zentrum des Reaktorkolbens 30 bis 70% des Reaktordurchmessers beträgt.

23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumquellgas in einem Gemisch mit einem bei der Reaktion inerten Gas, vorzugsweise Wasserstoff eingelegt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 1 und 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Siliciumquellgases im zugeführten Gasgemisch zwischen 2 und 40%, vorzugsweise zwischen 5 und 15% liegt.

25. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Fluidisierungsphase die Siliciumpartikel in direkter Umgebung der Reaktorwand nicht oder nur geringem Umfang fluidisiert werden.

26. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich während der Abscheidephase im Reaktor ein radialer und axialer Temperaturgradient im Siliciumhohlraum ausbildet, wobei die Temperatur im Bereich des Gasverteilers für das jeweilige Siliciumquellgas relativ niedrig liegt und damit die Verwendung höherer Quellgaskonzentrationen ermöglicht, ohne daß es zur vermehrten Bildung von Feinstaub kommt.

27. Verfahren nach Anspruch 1 und 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im oberen Bereich so hoch liegt, daß die nahezu vollständige Zersetzung des Silans sichergestellt ist.

28. Verfahren nach Anspruch 1, 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Verwendung von Silan-Wasserstoffgemischen die Temperatur im unteren Bereich des Reaktors zwischen 300–600°C, vorzugsweise zwischen 400 und 550°C liegt und im oberen Bereich zwischen 550 und 700°C liegt.

29. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der innere Reaktormantel aus Graphit gefertigt ist, der in einer Konditionierungsphase siliziert wird.

30. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der innere Reaktormantel aus einem höchstlegierten Stahl oder einer Nickelbasislegierung besteht.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

50

55

60

65

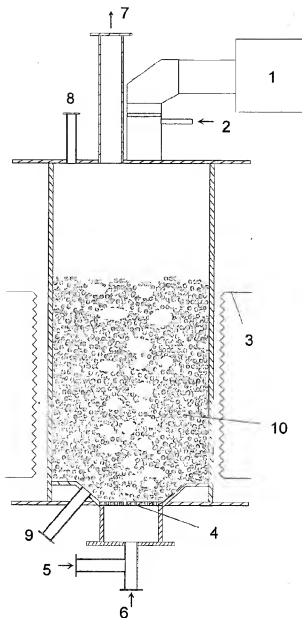


Fig. 1

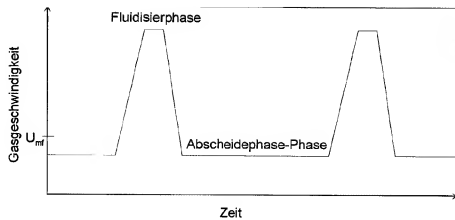


Fig. 2

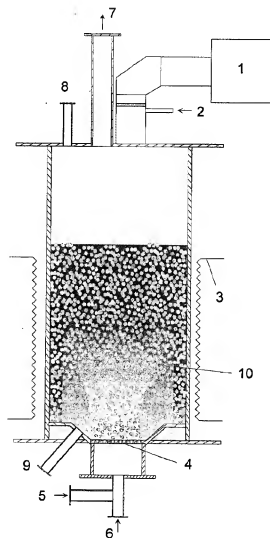


Fig. 3

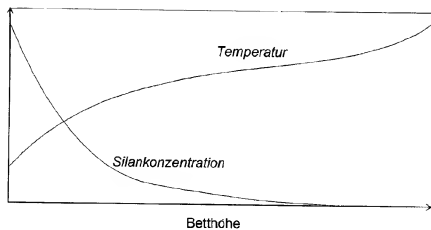


Fig. 4